



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẢNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0035706

(51)⁷ B32B 9/00; C01B 31/02; B01J 37/16

(13) B

(21) 1-2018-05542

(22) 16/09/2011

(62) 1-2013-01180

(86) PCT/NL2011/050628 16/09/2011

(87) WO2012/036555 22/03/2012

(30) 2005365 17/09/2010 NL

(45) 25/05/2023 422

(43) 25/03/2019 372A

(73) CarbonX B.V. (NL)

Julianalaan 136, 2628 BL Delft, the Netherlands

(72) KOWLGI, Krishna Narayan Kumar (IN); KOPER, Gerardus Joseph Maria (NL);
VAN RAALTEN, Rutger Alexander David (NL).

(74) Công ty Luật TNHH quốc tế BMVN (BMVN INTERNATIONAL LLC)

(54) MẠNG LƯỚI CÁC ỐNG NANO CACBON TINH THỂ VÀ CHẾ PHẨM
COMPOSIT CÓ CHỨA MẠNG LƯỚI CÁC ỐNG NANO CACBON TINH THỂ
NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất cacbon có cấu trúc nano tinh thể và/hoặc mạng lưới cacbon có cấu trúc nano tinh thể, trong đó phương pháp này bao gồm các bước: (i) tạo ra hệ vi nhũ tương hai pha liên tục chứa các hạt nano kim loại có kích thước hạt trung bình nằm trong khoảng từ 1 nm đến 100 nm; (ii) cho hệ vi nhũ tương hai pha liên tục này tiếp xúc với chất mang; và (iii) lắng đọng hóa học pha hơi các hạt nano kim loại và nguồn khí cacbon để tạo ra cacbon có cấu trúc nano và/hoặc mạng lưới cacbon có cấu trúc nano. Nhờ đó, có thể thu được các mạng lưới cacbon có cấu trúc nano tinh thể, ưu tiên các mạng lưới ống nano cacbon. Sáng chế còn đề cập đến mạng lưới các ống nano cacbon tinh thể thu được bằng phương pháp nêu trên và chế phẩm composit có chứa mạng lưới các ống nano cacbon tinh thể này.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất cacbon có cấu trúc nano như ống nano cacbon (CNT-cacbon nanotube), fulleren và graphen. Cụ thể hơn, sáng chế đề cập đến mạng lưới cacbon có cấu trúc nano, cụ thể là mạng lưới CNT và quy trình sản xuất chúng. Sáng chế còn đề cập đến chế phẩm phù hợp để sử dụng trong quá trình sản xuất mạng lưới cacbon có cấu trúc nano.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Các ống nano cacbon là các cấu trúc dạng ống được tạo ra bởi một hoặc nhiều lớp graphen. Từ khi phát hiện ra quy trình tổng hợp để chế tạo các ống nano cacbon đầu những năm 90, các CNT đã tập trung được nhiều sự quan tâm của các nhà khoa học do các đặc tính dẫn điện, dẫn nhiệt và đặc tính cơ học tuyệt vời và có bề mặt riêng lớn. Trên cơ sở đó, nhiều ứng dụng đã được đề xuất, từ linh kiện vi điện tử, màn hình, truyền thông vô tuyến tới các pin nhiên liệu.

Có ba phương pháp chính để tổng hợp các ống nano cacbon đơn lớp và đa lớp, bao gồm phóng hồ quang điện thanh graphit, bào mòn cacbon bằng laze, và lắng đọng hóa học pha hơi các hydrocacbon. Tuy nhiên, các phương pháp hiệu quả nhất về chi phí để tổng hợp các ống nano cacbon là trên cơ sở lắng đọng hóa học pha hơi (CVD-chemical vapor deposition). Phương pháp CVD nhiệt được xúc tác kim loại thường sử dụng nguyên liệu rẻ và có các yêu cầu về năng lượng tương đối thấp, và do đó thu hút được sự quan tâm nhằm mục đích tổng hợp với khối lượng lớn. Theo các phương pháp CVD, khí chứa cacbon được phân tách ở nhiệt độ cao và dưới ảnh hưởng của chất xúc tác đã được nghiền rất mịn (thường là sắt, niken, coban, các kim loại chuyển tiếp khác hoặc các hợp kim), các nguyên tử cacbon được liên kết để tạo thành các CNT. Các hạt xúc tác có thể được sản xuất ngay tại chỗ bằng cách phân tách các hợp chất kim loại - hữu cơ hoặc có thể được đưa vào lò CVD trên một nền cố định.

Bằng sáng chế Châu Âu số EP 1952467 B1 (EP'467) đề cập đến các cấu trúc dây nano và các mạng lưới dây nano liên thông, xếp chứa các cấu trúc này. Dây nano dùng làm lõi cho khuôn để phát triển các mạng lưới cacbon. Để tối đa hóa khả năng xâm nhập và sử dụng của chất xúc tác, ví dụ trong các ứng dụng pin nhiên liệu, EP'467 đề xuất việc kết tủa màng mỏng hoặc lớp chất xúc tác kim loại trên bề mặt của các dây nano này. Tuy nhiên, các liên kết mật thiết giữa chất mang dây nano và các hạt xúc tác được kết tủa trên đó cho biết hiệu quả xúc tác và các tính chất dẫn bị giới hạn. Hơn nữa, các hạt xúc tác nằm ở mặt trên của cấu trúc cacbon khiến cho chúng yếu hơn trong quá trình giải hấp. Tương tự, các cấu trúc nano thu được theo cách như vậy không có cấu trúc tinh thể, điều này làm cho các cấu trúc này ít phù hợp với nhiều ứng dụng.

Trong lĩnh vực này, người ta đã công nhận rộng rãi rằng phương pháp CVD thường tạo ra một lượng lớn tạp chất do khó kiểm soát các tính chất của chất xúc tác, ngoài các lý do khác. Công bố đơn sáng chế Mỹ số US 2006/0104889A (US'889) mô tả các chất xúc tác có các kích thước hạt trung bình nhỏ với độ phân bố kích thước hạt hẹp, khó tổng hợp. US'889 đề xuất các hạt xúc tác có kích thước nằm trong khoảng từ 1 nm đến 50 nm được mang trên bột oxit với tỷ lệ theo khối lượng của chất xúc tác : chất mang nằm trong khoảng từ 1:1 đến 1:50.

Bằng sáng chế Châu Âu số EP 1334064 B1 bộc lộ quy trình điều chế các ống nano cacbon, bao gồm bước tạo huyền phù hạt kim loại mịn có kích thước nanomet trong pha khí. Quy trình này có thể kiểm soát hình dạng và cấu trúc của các ống nano cacbon. Các hạt nano kim loại có kích thước trung bình từ vài nanomet đến vài trăm nanomet. Quy trình này nỗ lực kiểm soát độ tinh khiết CNT nhờ vào việc sử dụng chất hoạt động bề mặt giúp ngăn chặn sự kết dính của các hạt kim loại dạng keo.

Bằng sáng chế Châu Âu số EP 2123602 B1 mô tả sự phát triển của các ống nano bằng cách sử dụng phương pháp CVD trong đó lớp S chứa các protein được tạo ra trên nền và được sử dụng làm mặt nạ tại đó các hạt nano vô cơ được kết tủa nhờ bước ủ và khử dung dịch muối kim loại tương ứng. Phương pháp này tạo ra tập hợp vật lý bao gồm các cấu trúc nano riêng biệt trong các Fig. 1a, Fig. 1b và Fig. 2 mà không có bất kỳ liên kết hóa học nào giữa các cấu trúc đó.

Tuy nhiên, các phân bố kích thước hẹp của các hạt xúc tác kim loại được sử dụng trong lĩnh vực này như nêu trên chỉ có thể được tạo ra ở các mật độ thấp. Thậm chí nếu sử dụng hệ vi nhũ tương để làm ổn định các hạt kim loại thì nồng độ mol hạt kim loại thường bằng khoảng vài mM, tức trên ngưỡng phá vỡ. Đối với ví dụ về các hạt nêu trong EP 1334064, nồng độ mol lớn nhất của các hạt kim loại bằng 10mM. Tuy nhiên, trong lĩnh vực này, cho tới nay vẫn chưa quan sát thấy các mạng lưới cacbon có cấu trúc nano ở những nồng độ này.

Ngoài ra, bỏ qua các nỗ lực nêu trên nhằm kiểm soát kích thước hạt trong phương pháp CVD, tài liệu "Formation of carbon nanotubes through ethylene decomposition over supported Pt catalysts and silica-coated Pt catalysts" Carbon 47 (2009) 1251 – 1257 của Takenaka cùng nhóm các tác giả, cho biết rằng kích thước của hạt kim loại được kiểm soát ban đầu không đảm bảo cho thành công do không có biện pháp ngăn ngừa nào nên các hạt kim loại kết khối mạnh trong quá trình phân hủy cacbon thực.

Do đó, lĩnh vực kỹ thuật này đang cố gắng kiểm soát tốt hơn sự kết khối của chất xúc tác, tức là kiểm soát độ tinh khiết và độ đồng nhất của cacbon có cấu trúc nano. Cũng có nhu cầu về các phương pháp đơn giản trên cơ sở CVD để tạo ra các mạng lưới cacbon có cấu trúc nano liên kết hóa học.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Các tác giả sáng chế đã tìm ra một phương pháp hiệu quả về mặt chi phí để sản xuất cacbon có cấu trúc nano (chẳng hạn như các CNT), bằng cách tạo ra và phát triển các cấu trúc nano xung quanh sự phân bố đơn phân tán của các hạt kim loại có kích thước nano. Cụ thể, mạng lưới cacbon có cấu trúc nano được liên kết hóa học có thể được tổng hợp bằng phương pháp này. Các mạng lưới này, khi được sử dụng làm các chất độn trong các composit tạo ra các tính chất điện, độ bền cơ học, các tính chất nhiệt và độ bền hóa học chưa từng thấy trong lĩnh vực kỹ thuật này. Các ví dụ về một số tính chất này được thể hiện trong phần Ví dụ thực hiện sáng chế dưới đây.

Việc sử dụng công nghệ được bộc lộ trong công bố đơn sáng chế quốc tế số WO 2010/041937, không thuộc lĩnh vực cacbon có cấu trúc nano, tạo ra sự phân bố mật độ cao và kích thước hẹp của các hạt kim loại có kích thước được kiểm soát, các hạt kim loại này được phát triển trong các hệ vi nhũ tương hai pha liên tục. Đặc tính hệ vi nhũ tương cho phép kiểm soát tốt kích thước hạt và độ phân tán đơn. Các phương pháp của các tác giả sáng chế có thể làm giảm mạnh tạp chất trong quá trình CVD trong khi đó cho phép phát triển hầu hết mọi cấu trúc nano. Phương pháp theo sáng chế tránh được sự kết tủa của chất xúc tác.

Mấu chốt của phương pháp theo sáng chế là ở chỗ các cấu trúc nano được phát triển xung quanh các hạt xúc tác được điều chế trong hệ vi nhũ tương hai pha liên tục. Điều ngạc nhiên là trong lúc đặc tính của hệ vi nhũ tương hai pha liên tục bị mất đi khi nhiệt độ của môi trường CVD tăng lên, thì kích thước hạt kim loại vẫn được duy trì, và sự kết khối dường như ít xảy ra – không giống như các hệ làm ổn định khác trong lĩnh vực kỹ thuật này. Mặc dù các tác giả sáng chế không mong muốn bị ràng buộc bởi bất kỳ lý thuyết nào, lý do được cho là do sự cacbon hóa hệ vi nhũ tương xung quanh các hạt ở nhiệt độ khoảng 770K (427°C), do vậy ngăn chúng không bị thiêu kết trong quá trình phân hủy cacbon.

Hơn nữa, nhờ sử dụng hệ vi nhũ tương hai pha liên tục để sản xuất các hạt kim loại, có thể đạt được các nồng độ hạt cao hơn bất kỳ hệ nào khác, kể cả các hệ vi nhũ tương dạng nhỏ giọt (nước trong dầu, pha L2) như được mô tả trong công bố đơn sáng chế quốc tế số WO 81/02688 (WO'688). Trong lĩnh vực này, thuật ngữ 'L2' được dùng cho các hệ nhũ tương bao gồm lượng nhỏ chất hoạt động bề mặt trong nước kết tụ trong pha dầu liên tục. Vì mục đích hoàn thiện, các ví dụ kèm theo khẳng định rằng việc sử dụng các hệ vi nhũ tương loại L2 ví dụ như trong quy trình CVD của Bằng sáng chế Châu Âu số EP 2123602 B1 không tạo ra bất kỳ mạng lưới nào cả. Tuy nhiên, lưu ý rằng bản thân WO'688 lại không thuộc lĩnh vực ống nano cacbon và không có bất kỳ chỉ dẫn nào tới phương pháp CVD.

Mặc dù các tác giả sáng chế không mong muốn bị ràng buộc bởi bất kỳ lý thuyết nào, họ tin tưởng rằng các nồng độ hạt gia tăng có thể là do việc kiểm soát động học của quá trình tạo ra các nguyên tử tiền chất, nhân và sau đó là các hạt qua cấu trúc nano phức tạp của hệ vi nhũ tương hai pha liên tục. Ngoài ra, các nồng độ chất hoạt động bề mặt cao

có sẵn trong hệ vi nhũ tương hai pha liên tục làm ổn định bề mặt lớn được tạo ra bởi nhiều hạt nhỏ. Thêm vào đó, có thể làm tăng các nồng độ hạt kim loại theo kiểu cường độ trên các hệ vi nhũ tương loại nhỏ giọt. Các tác giả giả thuyết rằng bằng cách có nồng độ các hạt nano xúc tác cao, một số trung tâm tạo hạt nhân được tạo ra, các trung tâm tạo hạt nhân này phát triển tiếp để tạo thành các nhánh tạo ra cơ sở của mạng lưới ống nano cacbon. Lĩnh vực kỹ thuật này vẫn chưa biết về các mạng lưới như vậy.

Cacbon có cấu trúc nano và các mạng lưới của chúng thu được theo cách như vậy có thể phân biệt được với các cấu trúc nano được sản xuất theo các giải pháp kỹ thuật đã biết, không những về cấu trúc và độ xốp, mà còn về các tính chất hóa học, điện học và cơ học của chúng (như độ dẫn điện và hằng số điện môi) và có thể dễ dàng được kiểm chứng mà không có khó khăn gì bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này bằng cách sử dụng các kỹ thuật quang phổ thông thường (ví dụ quang phổ điện môi). Các tính chất này có thể tạo thuận lợi cho các ứng dụng như quá trình xúc tác (ví dụ, dị thể, điện xúc tác), luyện kim (ví dụ, các anốt để sản xuất nhôm), các thiết bị điện tử (ví dụ, các thiết bị lưu trữ, các bộ xử lý), các bộ cảm biến (ví dụ, dùng cho các phân tử sinh học, các ion độc hại trong nước) và các khung cho các thiết bị tiện ích (ví dụ, các bộ phận của máy bay hoặc ô tô, các dụng cụ thể thao). Chi tiết về các tính chất này được mô tả trong các ví dụ kèm theo dưới đây.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig. 1a và Fig. 1b so sánh các hạt nano platin được tạo ra bằng cách sử dụng (a) hệ vi nhũ tương dạng nhỏ giọt ('L2') và (b) hệ vi nhũ tương hai pha liên tục.

Fig. 2 thể hiện sự phân bố kích thước hạt của các hạt nano được tạo ra trong hệ vi nhũ tương hai pha liên tục được đo bằng phương pháp tán xạ ánh sáng động. Mè cụ thể này bao gồm các hạt có kích thước 5 nm tương ứng với công thức điều chế trong ví dụ 1.

Fig. 3a thể hiện sự truyền ảnh hiển vi điện tử của các mạng lưới ống nano cacbon. Các cấu trúc dày đặc hơn và dài hơn là cụm các ống nano nhỏ hơn.

Fig. 3b làm nổi bật các nút mạng nơi mà mạng lưới ống nano cacbon có sự xếp chồng được minh họa.

Fig. 4 thể hiện rằng các ống nano được liên kết hóa học. Các điểm đen là các chất xúc tác hạt nano được sử dụng để phát triển ống.

Fig. 5 thể hiện ống nano cacbon đa lớp có đầu ngàm. Ống bao nhậ màu hơn xung quanh lõi tối màu của các ống nano có thể là do lớp vô định hình hoặc do quang sai bởi độ cong của ống nano này.

Fig. 6a và Fig. 6b thể hiện sự khác biệt về hình dáng và cấu trúc giữa các ống nano đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này (b) và các mạng lưới CNT (a) theo sáng chế. Fig. 6a thể hiện mạng lưới CNT liên kết hóa học 'kiểu bột xốp' theo sáng chế. Fig. 6b minh họa các CNT thông thường, có sẵn trên thị trường, không có trật tự ở dạng khối.

Fig. 7a, Fig. 7b, Fig. 7c và Fig. 7d thể hiện các mạng lưới CNT có các CNT liên kết hóa học theo sáng chế thể hiện các dạng liên kết mới.

Fig. 8a và Fig. 8b thể hiện các mạng lưới ống nano cacbon được phát triển bằng cách sử dụng các hạt nano xúc tác (a) sắt và (b) bạc.

Fig. 9a, Fig. 9b, Fig. 9c và Fig. 9d thể hiện (a) các độ dẫn điện của polymethylmetacrylat và composit chứa các mạng lưới CNT và PMMA; (b) các hệ số lưu trữ của polyimit và composit chứa các mạng lưới CNT và các PI polyimit; (c) các hệ số lưu trữ và góc tổn hao của polyetylen và composit chứa các mạng lưới CNT và PE; và (d) các hệ số lưu trữ và góc tổn hao của epoxy và composit chứa các mạng lưới CNT và epoxy.

Fig. 10a và Fig. 10b so sánh phổ Raman của (a) các ống nano cacbon đa lớp và (b) các mạng lưới CNT.

Fig. 11a và Fig. 11b so sánh độ xoắn của (a) các ống nano cacbon đa lớp và (b) các mạng lưới CNT.

Fig. 12: Đường cong phân cực của pin nhiên liệu được cấu thành từ các mạng lưới ống nano cacbon được sử dụng làm điện cực và Nafion® làm chất điện phân.

Mô tả chi tiết sáng chế

Theo một khía cạnh, sáng chế đề xuất phương pháp sản xuất cacbon có cấu trúc nano tinh thể, tốt hơn là các ống nano, bao gồm các bước (a) tạo ra hệ vi nhũ tương hai pha liên tục chứa các hạt nano kim loại có kích thước hạt trung bình nằm trong khoảng từ 1 nm đến 100 nm, (b) cho hệ vi nhũ tương hai pha liên tục này tiếp xúc với chất mang và (c) lắng đọng hóa học pha hơi các hạt nano kim loại này và nguồn khí cacbon để tạo ra cacbon có cấu trúc nano tinh thể.

Có lợi nếu, độ đồng nhất của các hạt kim loại được kiểm soát trong hệ vi nhũ tương hai pha liên tục này bằng cách trộn hệ vi nhũ tương hai pha liên tục thứ nhất, trong đó pha nước chứa muối phức chất kim loại có khả năng bị khử thành các hạt kim loại cuối cùng, và hệ vi nhũ tương hai pha liên tục thứ hai, trong đó pha nước chứa chất khử có khả năng khử muối phức chất kim loại này; khi trộn phức chất kim loại được khử, do đó tạo ra các hạt kim loại.

Môi trường hai pha liên tục được kiểm soát làm ổn định các hạt, chống lại sự kết khối hoặc sự chín muối Ostwald. Kích thước, các nồng độ và độ bền của các hạt xúc tác dễ dàng được kiểm soát. Đây được cho là thử nghiệm thông thường để điều chỉnh kích thước hạt kim loại trung bình nằm trong khoảng nêu trên, ví dụ bằng cách thay đổi tỷ lệ mol giữa tiền chất kim loại với chất khử. Sự gia tăng lượng tương đối của chất khử tạo ra các hạt nhỏ hơn. Do đó, các hạt kim loại thu được theo cách như vậy là đơn phân tán, tốt hơn là có các độ lệch so với kích thước hạt trung bình trong khoảng 10%, tốt hơn nữa là trong khoảng 5%.

Ngoài ra, không có giới hạn về tiền chất kim loại theo phương pháp của sáng chế, với điều kiện nó có thể được khử. Không giống như trong các giải pháp kỹ thuật đã biết, phương pháp của sáng chế không cần các lớp kết tủa tiếp theo của các chất xúc tác hoạt tính trên các hạt kim loại được hình thành theo cách như vậy. Trong phương pháp CVD xúc tác, các loại chất xúc tác hữu hiệu đã biết là kim loại hiếm (Pt, Pd, Au, Ag), các nguyên tố họ sắt (Fe, Co và Ni), Ru, và Cu. Các phức chất kim loại thích hợp là, nhưng không chỉ giới hạn trong, (i) các tiền chất platin như H_2PtCl_6 ; $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; K_2PtCl_4 ; $\text{K}_2\text{PtCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$; $\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$, (ii) các tiền chất ruteni như $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$; $\text{Ru}(\text{dip})_3\text{Cl}_2$ [dip = 4,7-diphenyl-1,10-fenanthroline]; RuCl_3 , hoặc (iii) các tiền chất paladi như $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, hoặc (iv) các tiền chất niken như NiCl_2 hoặc $\text{NiCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$; $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ni}(\text{AOT})_2$ [AOT = bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinat].

Các chất khử thích hợp không bị giới hạn là khí hydro, natri bo hydrua, natri bisulfat, hydrazin hoặc hydrazin hydrat, etylen glycol, metanol và etanol. Cũng thích hợp là axit xitric và dodecylamin.

Kiểu tiền chất kim loại không phải là phần cơ bản của sáng chế, như được chứng minh trong phần Ví dụ thực hiện sáng chế dưới đây. Theo một khía cạnh, kim loại của các hạt của hệ vi nhũ tương hai pha liên tục được lựa chọn, tốt hơn là từ nhóm bao gồm Pt, Pd, Au, Ag, Fe, Co, Ni, Ru và Cu, để kiểm soát hình thái của các mạng lưới ống nano cacbon được tạo ra cuối cùng.

Thuật ngữ “cacbon có cấu trúc nano” được hiểu là bao gồm dạng thù hình của tinh thể cacbon sp^2 , nghĩa là các hợp chất trong đó nguyên tử cacbon được gắn kết với ba nguyên tử cacbon bên cạnh theo kiểu hình lục giác, bao gồm graphen, fulleren và các ống nano cacbon. Thuận lợi là, nhờ việc sử dụng hệ vi nhũ tương hai pha liên tục và ngoài ra, khả năng tạo ra các nồng độ hạt kim loại cao và đồng nhất, người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này có thể điều chế bất kỳ cacbon có cấu trúc nano tinh thể mong muốn nào, tùy thuộc vào kích thước và mật độ hạt kim loại thực tế được sử dụng.

Các ống nano cacbon là cấu trúc nano được ưu tiên, nghĩa là các phân tử cacbon hình trụ có đường kính nằm trong khoảng từ vài angstrom đến vài nanomet, có chiều dài gấp từ 10 lần đến hàng nghìn lần đường kính. Theo sáng chế, có thể tạo ra các CNT cả đơn lớp lẫn đa lớp (ví dụ hai lớp), tức là số lớp cacbon tạo nên thành của ống nano.

Phương pháp theo sáng chế cho phép phát triển các mạng lưới cacbon có cấu trúc nano tinh thể có nhiều cacbon có cấu trúc nano được liên kết hóa học với nhau, nhờ tất cả các loại liên kết, kể cả các liên kết Y- và H- (xem Fig. 7a đến Fig. 7d).

Các quy trình phản ứng theo sáng chế để tạo ra các ống nano cacbon bằng cách sử dụng phương pháp lắng đọng hóa học pha hơi được mô tả trong các giải pháp kỹ thuật đã biết trong lĩnh vực này. Do đó, không làm giới hạn sáng chế, các thông số của quy trình để thực hiện sáng chế, chẳng hạn như nhiệt độ, thời gian và áp suất, có thể được xác định

dễ dàng bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này từ các giải pháp kỹ thuật đã biết. Chỉ là hướng dẫn, các điều kiện phản ứng ở bước (c) - sử dụng chất xúc tác kim loại hoạt tính, được kết tủa trên lớp nền hoặc chất mang, để xúc tác cho phản ứng tích tụ cacbon để tạo ra các ống nano cacbon bao gồm: đưa khí trơ (ví dụ He, Ar hoặc N_2), khí hydro và nguồn khí cacbon vào thiết bị phản ứng ở nhiệt độ cao và áp suất nằm trong khoảng từ 1 bar đến 5 bar (0,1 MPa - 0,5 MPa) trong khoảng thời gian phản ứng từ 1 phút đến 360 phút. Môi trường có nhiệt độ cao nằm trong khoảng từ 750K đến 1100K (477°C - 827°C), tốt hơn là 800K (527°C) hoặc cao hơn, tốt hơn nữa là ít nhất 850K (577°C), đặc biệt là ít nhất 900K (627°C). Khi kết thúc phản ứng, chất mang được loại bỏ để thu hồi các ống nano cacbon.

Tốt hơn nếu quy trình này là quy trình sản xuất theo mẻ, trong đó khí chứa cacbon và các hạt xúc tác kim loại được đặt trong buồng lò phản ứng và được giữ trong đó trong khoảng thời gian phản ứng. Theo cách khác, quy trình này có thể là quy trình liên tục, trong đó các hạt xúc tác kim loại và khí chứa cacbon liên tục được cấp và được trộn trong lò phản ứng.

Nguồn khí cacbon bao gồm các hydrocacbon béo, cả no lẫn không no, chẳng hạn như metan, etan, propan, butan, hexan, etylen, axetylen và propylen; cacbon monoxit, hydrocacbon được oxy hóa chẳng hạn như axeton và metanol; các hydrocacbon thơm chẳng hạn như toluen, benzen và naphtalen; và hỗn hợp của các chất nêu trên, ví dụ hỗn hợp cacbon monoxit và metan. Sử dụng axetylen thúc đẩy sự hình thành các ống nano cacbon đa lớp, trong khi CO và metan là các khí được ưu tiên để tạo ra các ống nano cacbon đơn lớp. Nguồn khí cacbon có thể tùy ý được trộn với khí làm loãng chẳng hạn như khí nitơ, heli, argon hoặc hydro.

Chất mang được lựa chọn sao cho nó không phản ứng với chất xúc tác kim loại hoạt tính một cách tình cờ trong quá trình gia nhiệt, sao cho chất xúc tác kim loại hoạt tính này có thể xúc tác phản ứng tổng hợp của các ống nano cacbon như mong muốn. Tốt hơn là, chất mang được lựa chọn từ titan, đồng, thép không gỉ, molybden và các oxit trơ như silic oxit (thủy tinh, thạch anh), gốm và các vật liệu ngoại lai như kim cương. Các cấu trúc tuyệt vời thu được khi sử dụng zeolit làm chất mang. Bằng các hạt xúc tác kim loại trên cơ sở nhũ tương hai pha liên tục, loại chất mang này không có bất kỳ tác dụng có hại nào đến sự phát triển của các cấu trúc nano.

Kết quả của quy trình theo sáng chế là thu được các cấu trúc nano tinh thể đồng nhất, trong đó các hạt nano kim loại được ngâm vào bên trong và gắn kết vật lý với cacbon có cấu trúc nano được tạo ra và phát triển xung quanh các hạt này. Khi phân tích, phát hiện thấy rằng sự kết tụ kim loại trong quy trình CVD là rất nhỏ, đặc tính khác thường được giữ nguyên.

Theo một khía cạnh, sáng chế đề cập đến các mạng lưới chứa cacbon có cấu trúc nano được liên kết hóa học, nghĩa là liên kết đồng hóa trị, , tốt hơn là chứa các CNT, thu được hoặc có thể thu được bằng phương pháp được mô tả chi tiết trên đây. Nồng độ tối

thiếu của các hạt kim loại tại nơi tạo ra các mạng lưới phụ thuộc vào phạm vi của các thông số, tất cả các phạm vi thông số này được điều chỉnh dễ dàng bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này. Mặc dù mật độ của các hạt kim loại là yếu tố rõ rệt, các thông số có liên quan khác là loại nhũ tương hai pha liên tục bao gồm pha hữu cơ của nó và chất hoạt động bề mặt, và các hàm lượng có liên quan của chúng. Các ví dụ được thể hiện trong phần Ví dụ thực hiện sáng chế dưới đây. Việc tạo ra mật độ hạt kim loại đủ để có thể tạo ra mạng lưới được cho là thuộc phạm vi của người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này, nên việc sử dụng hệ nhũ tương hai pha liên tục một cách có lợi không tạo ra cản trở nào cho quy trình này.

Tuy nhiên, để có được các mạng lưới cấu trúc nano, ưu tiên cho các hạt kim loại trong hệ vi nhũ tương hai pha liên tục trải qua quy trình CVD ở nồng độ kim loại hoạt tính ít nhất là 15 mM, tốt hơn nữa nếu ít nhất là 20 mM, đặc biệt nếu ít nhất là 25 mM, đặc biệt hơn là 30 mM. Các mạng lưới tuyệt vời thu được ở các nồng độ kim loại hoạt tính cao hơn 40 mM. Đây là các nồng độ của chất xúc tác tương đối so với lượng pha nước trong hệ vi nhũ tương hai pha liên tục. Ở các mật độ hạt xúc tác cao, thu được các mạng lưới ống nano cacbon trong đó các ống nano cacbon được liên kết hóa học (Fig. 3a và Fig. 3b). Tốt hơn là, các lượng tương đối này, là dựa trên tổng các hạt kim loại góp phần. Theo khía cạnh này, cacbon có cấu trúc nano được tạo ra theo cách như vậy khác biệt với các cấu trúc khác đã biết trong lĩnh vực này.

Điều này cũng được phản ánh trong các tính chất của các mạng lưới cacbon có cấu trúc nano, các tính chất này không tương ứng với các tính chất được phát hiện ở các mạng lưới phi cacbon. Cacbon có cấu trúc nano theo các giải pháp kỹ thuật đã biết trong lĩnh vực này không được liên kết hóa học thể hiện các tính chất hoàn toàn khác biệt. Theo một phương án, các mạng lưới này có thể được xác định tính chất bởi phổ Raman, thể hiện hai tín hiệu xen phủ một phần (nhưng vẫn có thể phân biệt được) ở vùng bước sóng nằm trong khoảng từ 1000 cm^{-1} – 2000 cm^{-1} , và tín hiệu thứ ba rộng ở vùng bước sóng nằm trong khoảng từ 1800 cm^{-1} – 3500 cm^{-1} ; tín hiệu được xác định thông thường bởi việc có tỷ lệ tín hiệu trên nhiễu ít nhất bằng 5, tốt hơn nữa là ít nhất bằng 10, tốt hơn nữa là ít nhất bằng 20. Tín hiệu rộng này có thể được đặc trưng bởi độ rộng của tín hiệu ở nửa độ cao ít nhất là 100 cm^{-1} , tốt hơn là nằm trong khoảng từ 100 cm^{-1} – 800 cm^{-1} , tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 100 cm^{-1} – 400 cm^{-1} . Theo một phương án, độ rộng của tín hiệu ở nửa độ cao ít nhất là 300 cm^{-1} , tốt hơn là lên tới 1000 cm^{-1} . Một ví dụ về sự khác biệt giữa các CNT và các mạng lưới CNT được thể hiện trên Fig. 10a và Fig. 10b.

Ngoài ra hoặc theo cách khác, theo các phương án của sáng chế, các mạng lưới cacbon có cấu trúc nano hoặc các mạng lưới CNT có thể được phân biệt với các CNT ở chỗ không có trật tự và không được liên kết hóa học với nhau bởi trạng thái chuyển tiếp (thứ hai) ở nhiệt độ lớn hơn 160°C , tốt hơn là lớn hơn 175°C . Sự có mặt của trạng thái chuyển tiếp thứ hai này chỉ báo rằng mạng lưới này khác với các ống riêng rẽ. Một ví dụ được thể hiện trên Fig. 9c.

Sáng chế cũng đề cập đến chế phẩm composit chứa các mạng lưới ống nano cacbon theo sáng chế, còn chứa polyme, ví dụ để bổ sung độ bền cơ học cho composit nền polyme này. Do đó, các mạng lưới ống nano cacbon này có thể được cho vào với lượng bất kỳ, ví dụ nằm trong khoảng từ 0,1 % – 10 % khối lượng, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,5 % – 8 % khối lượng, còn tốt hơn nữa là ít nhất 1% khối lượng, dựa trên tổng khối lượng polyme có trong chế phẩm composit này.

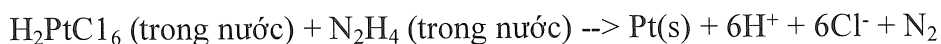
Sáng chế cũng đề cập đến hệ vi nhũ tương hai pha liên tục chứa các hạt nano kim loại có kích thước hạt trung bình nằm trong khoảng từ 1 nm đến 100 nm, trong đó các độ lệch về kích thước hạt so với kích thước hạt trung bình là nhỏ hơn 10%, tốt hơn là nhỏ hơn 5%. Tốt hơn, nếu nồng độ của các hạt kim loại là như được mô tả trên đây, làm cho hệ vi nhũ tương này thích hợp để tạo ra các mạng lưới cấu trúc nano tinh thể. Sáng chế cũng mô tả việc sử dụng các hệ vi nhũ tương hai pha liên tục này để sản xuất cacbon có cấu trúc nano và các mạng lưới của nó, như được mô tả chi tiết trên đây.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1. Tổng hợp ống nano cacbon trên các hạt nano platin bằng phương pháp CVD

Ví dụ 1a. Tổng hợp các chất xúc tác nano platin

Hai hệ vi nhũ tương được điều chế sau khi bổ sung hỗn hợp chất hoạt động bề mặt flocacbon [perflo(4-metyl-3,6-dioxaoctan)sulfonat] và n-hexanol vào dung dịch nước. Hệ vi nhũ tương thứ nhất chứa tiền chất platin axit hexacloplatinic. Hệ vi nhũ tương thứ hai được bổ sung chất khử hydrazin. Lượng chất khử được sử dụng gấp 10 lần nồng độ phức chất platin để đạt được sự khử hoàn toàn khi trộn. Việc tổng hợp các hạt nano được thực hiện bằng cách trộn hai hệ vi nhũ tương với các lượng bằng nhau:



Các hạt nano platin được xác định tính chất bằng cách sử dụng kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM: transmission electron microscopy) và phương pháp tán xạ ánh sáng động (DLS: dynamic light scattering). Việc kiểm tra bằng kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) được thực hiện bằng cách sử dụng kính hiển vi điện tử Philips CM30T có sợi đốt lantan hexaborit (LaB6) hoạt động ở 300kV làm nguồn điện tử. Các mẫu thử được gắn trên polyme cacbon Quantifoil® microgrid được mang trên lưới đồng bằng cách nhỏ giọt dịch huyền phù chứa mẫu thử lên lưới này. Các hạt này có kích thước hạt trung bình khoảng 5 nm, như được thể hiện trên Fig. 1b và Fig. 2. Sự biến thiên về kích thước hạt được phân tích nằm trong khoảng 10% kích thước trung bình.

Ví dụ so sánh 1a.1. Hệ vi nhũ tương pha L2

Fig. 1a thể hiện ví dụ về hệ vi nhũ tương pha L2. Hình ảnh này được sao chép từ tài liệu của D.-H. Chen, J.-J. Yeh và T.-C. Huang, J. Coll. Int. Sci., 215, (1999), 159–166. Tài liệu này đề xuất mô hình cho hệ vi nhũ tương được áp dụng trong WO 81/02688. Các

hạt nano trên Fig. 1a được tạo ra trong các hệ vi nhũ tương dạng giọt có kích thước khoảng 9 nm, và hoàn toàn tách biệt ra khỏi nhau.

Rõ ràng là, hệ vi nhũ tương hai pha liên tục được thể hiện trên Fig. 1b có mật độ các hạt nano với kích thước và hình dạng đồng đều là cao hơn hệ vi nhũ tương pha L2 trên Fig. 1a. Trong hệ vi nhũ tương hai pha liên tục này, các hạt nano này dường như bị kết tụ lại thành từng đám, các đám này được liên kết bởi các kênh chứa các hạt nano, có thể là kết quả của mô tip của cấu trúc hai pha liên tục, việc này không nhìn thấy được vì nó không tương phản với nền. Người ta cho rằng mật độ cao của các hạt nano xúc tác làm cho quy trình CVD ở độ phân nhánh cao dùng cho các mạng lưới ống nano cacbon tạo ra cấu trúc mạng lưới được liên kết hóa học.

Ví dụ 1b. Tổng hợp các ống nano cacbon

Hệ vi nhũ tương chứa chất kết tủa Pt 10mM được rót lên lưới đồng được đặt ở đáy của thiết bị phản ứng. Sau khi tăng nhiệt độ tới 973K (700°C) (10 K/phút) bằng dòng nitơ có lưu lượng 100ml/phút, khí etylen (C_2H_4) được đưa vào thiết bị phản ứng này ở lưu lượng 10ml/phút. Hỗn hợp khí này đi qua thiết bị phản ứng trên các hạt nano trong 30 phút ở nhiệt độ không đổi 973K (700°C). Khi bước ngưng kết thúc, dòng khí tổng hợp được dừng lại, và thiết bị phản ứng này được làm lạnh xuống nhiệt độ trong phòng bằng dòng nitơ có lưu lượng 100ml/phút.

Các ống nano cacbon thu được theo cách như vậy được xác định tính chất bằng cách sử dụng kính hiển vi điện tử (Fig. 3a đến Fig. 8b), phổ tia X tán sắc năng lượng (energy dispersive x-ray spectroscopy), phổ điện môi (Fig. 9a), phổ cơ học (Fig. 9b), phổ Raman (Fig. 10a và Fig. 10b) và hấp thụ nitơ (Fig. 11a và Fig. 11b).

Các ống này có thể được điều chỉnh để có đường kính nằm trong khoảng từ 5 nm đến 50 nm và các độ dài nằm trong khoảng từ 100 nm đến 3 micron. Mỗi thử nghiệm đã tạo ra các ống nano đồng nhất về độ dài và đường kính như được quan sát bằng kính hiển vi điện tử (Fig. 3a và Fig. 3b). Các độ biến thiên về đường kính là 18%, và về độ dài là 7%.

Ví dụ 2. Mạng lưới ống nano cacbon

Lặp lại Ví dụ 1, với sự khác biệt là sử dụng nồng độ chất xúc tác cao là 100mM. Các mạng lưới ống nano được tạo ra được xác định tính chất bằng các kỹ thuật tương tự như được nêu trong Ví dụ 1. Các mạng lưới này có các kích thước nằm trong khoảng từ 50 μ m đến 1 mm (Fig. 6a và Fig. 6b).

Ví dụ 3. Phổ hấp thụ

Phổ Raman được thực hiện trên mạng lưới các ống nano theo sáng chế bằng cách sử dụng kính hiển vi hình ảnh Renishaw Raman, hệ 2000, có laze Ar 20mW (514 nm). Kính hiển vi Raman này được căn chỉnh bằng cách sử dụng phiến silic. Các kết quả được so sánh với các kết quả thu được từ đồ thị đối với các ống nano cacbon thu được

theo tài liệu: F. Inoue, A. R. Ando and P. Corio, J. Raman Spectrosc., 42, (2011), 1379-1383.

Phổ hấp thụ Raman của các ống nano cacbon đa lớp và các mạng lưới ống nano cacbon được thể hiện trên Fig. 10a và Fig. 10b. Tỷ lệ I_D/I_G đối với các ống nano cacbon là 0,92, tỷ lệ này cao hơn tỷ lệ tương ứng của các mạng lưới ống nano, điều này có thể là do có nhiều sai hỏng hơn trong quá trình sản xuất các ống nano này. Dải 2D rộng hơn đối với các mạng lưới ống nano có nghĩa là có nhiều lớp hoặc nhiều vách.

Ví dụ 4. Hấp phụ nitơ

Thiết bị Quantachrome Autosorb-1c được sử dụng cho các thử nghiệm hấp phụ nitơ được thực hiện trên các mạng lưới ống nano theo sáng chế. Tất cả các mẫu thử được loại bỏ khí ở 350°C trong 17 giờ trong chân không. Các kết quả được so sánh với các kết quả thu được từ đồ thị đối với các ống nano cacbon thu được theo tài liệu: M. Chen, H.-W. Yu, J.-H. Chen and H.-S. Koo, Diamond & Related Materials, 16, (2007), 1110-1115.

Diện tích bề mặt riêng thu được bởi quá trình hấp phụ nitơ trên các ống nano cacbon đa lớp và các mạng lưới ống nano cacbon như được thể hiện trên Fig. 11a và Fig. 11b, chứng tỏ rằng các mạng lưới ống nano có hoạt tính mạnh hơn. Các kích thước lỗ rỗng trung bình của các ống nano và các mạng lưới ống nano là có thể so sánh được, tuy nhiên các mạng lưới này có sự phân tán rộng hơn do các lỗ rỗng nội hạt.

Ví dụ 5. Độ bền cơ học

Sự khác biệt rõ rệt giữa các ống nano cacbon và các mạng lưới ống nano cacbon được quan sát thấy khi được bổ sung vào các chất khác. Trong composit có chứa polyimide (PI), các mạng lưới ống nano truyền độ cứng cơ học trên mức trung bình nhiều hơn các ống nano cacbon như được thể hiện trên Fig. 9b. Đồ thị đối với các ống nano cacbon đã được lấy từ tài liệu: X. Jiang, Y. Bin and M. Matsuo, "Polymer", 46, (2005), 7418-7424.

Trong trường hợp của polyetylen khối lượng phân tử siêu cao, các mạng lưới ống nano cacbon truyền độ bền không chỉ tạo ra đoạn bằng dài hơn trong hệ số lưu trữ sau trạng thái chuyển tiếp thứ nhất ở 150°C mà còn tạo ra trạng thái chuyển tiếp mới ở 190°C, sau đó trạng thái chuyển tiếp mới này còn tạo ra đoạn bằng dài hơn. Tất cả được vẽ đồ thị trên Fig. 9c.

Bổ sung các mạng lưới ống nano cacbon với lượng là 2% khối lượng vào polyme epoxy làm cho độ bền tăng gần 3 lần, độ bền này được duy trì trong khoảng nhiệt độ rộng từ 50 °C đến 200 °C: Fig. 9d.

Thiết bị Pyris Diamond DMTA của Perkin Elmer Incorporated được sử dụng để phân tích cơ động lực. Ba tần số khác nhau là 0,1, 1 và 10Hz được dò đối với mỗi mẫu thử trong chế độ uốn cong.

Ví dụ 6. Các tính chất điện

Độ dẫn điện của các composit polymethylmetacrylat (PMMA) có chứa các mạng lưới ống nano cacbon như được thể hiện trên Fig. 9a chứng tỏ rằng độ dẫn điện không phụ thuộc vào tần số bất kể nồng độ, đó là dấu hiệu của sự thẩm thấu. Tính chất này không được thấy ở PMMA tinh khiết hoặc nguyên chất. Qua tài liệu: D. O. Kim et al, Organic Electronics, 9, (2008), 1-13, được biết rằng PMMA được composit hóa bằng 3% khối lượng các ống nano cacbon có độ dẫn điện bằng $0,01 \text{ Scm}^{-1}$, độ dẫn điện này thấp hơn 2 bậc về cường độ so với PMMA được composit hóa bằng các mạng lưới ống nano.

Phổ kế điện môi phổ rộng của Novocontrol GmbH được trang bị đồng hồ LCR độ chính xác HP 4284A được sử dụng để thực hiện phân tích điện môi.

Điện thế tối đa được sử dụng là 0,9V.

Ví dụ 7. Các tính chất nhiệt

Khi các mạng lưới CNT được trộn với polyme silic với lượng 2% khối lượng đã làm tăng độ dẫn nhiệt từ $0,64 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ đến $0,7 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ở 298K (25°C).

Thiết bị Isomet model 104 của Isomet Corporation được sử dụng để xác định độ dẫn nhiệt. Tất cả các mẫu thử được đặt trên tấm cách nhiệt trong quá trình đo. Các độ dẫn nhiệt được báo cáo là giá trị trung bình của độ dẫn nhiệt ở bề mặt đỉnh và đáy của các mẫu thử này.

Ví dụ 8. Các tính chất xúc tác

Các điện cực trên cơ sở các mạng lưới ống nano cacbon tạo ra công suất phát cực đại 10 mWcm^{-2} bằng cách sử dụng khí hydro và khí oxy lần lượt làm nhiên liệu và chất oxy hóa. Đường cong công suất được thể hiện trên Fig. 12.

Sử dụng diện tích điện cực 7 cm^2 . Tỷ lệ áp suất $\text{H}_2:\text{O}_2$ là 1,5:1 và lưu lượng của cả hai khí là 50 ml/phút. Màng Nafion® 117 được sử dụng làm chất điện phân.

Ví dụ 9. Các kim loại khác

Các dạng khác nhau của chất hoạt động bề mặt, dầu và tiền chất kim loại được phối hợp để tạo ra hệ vi nhũ tương hai pha liên tục sẽ tạo ra các giá trị khác nhau về nồng độ tối thiểu của các hạt xúc tác cần thiết để tạo thành các mạng lưới ống nano cacbon. Trong bảng dưới đây, danh sách các hệ vi nhũ tương hai pha liên tục khác nhau có các nồng độ các hạt kim loại khác nhau được liệt kê; trong mỗi và mọi trường hợp đều thu được mạng lưới cacbon có cấu trúc nano.

Chất xúc tác	Chất hoạt động bề mặt	Dầu	Nhiệt độ phản ứng	Chất mang xúc tác
Pt (20 mM)	AOT	n-heptan	973K (700°C)	Titan
Pt (750 mM)	AOT	n-dodecan	973K (700°C)	Kim cương

Pt (50 mM)	Chất hoạt động bề mặt flo	Hexanol	973K (700°C)	Thép không gỉ
Pt (50 mM)	Chất hoạt động bề mặt flo	Hexanol	873K (600°C)	Molybden
Au (20 mM)	AOT	n-heptan	973K (700°C)	Titan
Au (40 mM)	Chất hoạt động bề mặt flo	Hexanol	973K (700°C)	Molybden
Ag (50 mM)	AOT	n-heptan	923K (700°C)	Thép không gỉ
Cu (25 mM)	AOT	n-heptan	973K (700°C)	Titan
Cu (50 mM)	Chất hoạt động bề mặt flo	Hexanol	873K (600°C)	Thép không gỉ
Fe (100 mM)	AOT	n-heptan	973K (700°C)	Gốm
Co (50 mM)	AOT	n-heptan	973K (700°C)	Thạch anh
Pt (10 mM) + Ni (10 mM)	AOT	n-heptan	973K (700°C)	Gốm

Các nồng độ chất xúc tác có mặt tương ứng với lượng pha nước trong hệ vi nhũ tương.

Bằng cách sử dụng phương pháp theo sáng chế, thu được các mạng lưới ống nano cacbon không phụ thuộc vào chất xúc tác trong hệ vi nhũ tương hai pha liên tục. Tuy nhiên, loại chất xúc tác có thể có tác động lên hình thái học của các mạng lưới ống nano cacbon. Ví dụ, các hạt nano xúc tác sắt tạo ra các mạng lưới ống nano có dạng chùm nhiều hơn, các nhánh của chúng uốn lượn như được thấy trên Fig. 8a, trong khi các hạt nano xúc tác bạc tạo ra nhiều nhánh thẳng và dày hơn (Fig. 8b).

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Mạng lưới các ống nano cacbon tinh thể được liên kết hóa học hoặc đồng hóa trị, trong đó các hạt nano kim loại được ngâm vào bên trong và được gắn kết vật lý với các ống nano cacbon này, khác biệt ở chỗ phổ Raman bao gồm hai tín hiệu xen phủ một phần nhưng vẫn phân biệt được ở vùng bước sóng nằm trong khoảng từ 1000 cm^{-1} đến 2000 cm^{-1} và tín hiệu thứ ba nằm trong vùng bước sóng từ 1800 cm^{-1} đến 3500 cm^{-1} có độ rộng của tín hiệu ở nửa độ cao ít nhất là 300 cm^{-1} .
2. Mạng lưới theo điểm 1, trong đó các tín hiệu này được xác định bởi việc có tỷ lệ tín hiệu trên nhiễu ít nhất bằng 10.
3. Mạng lưới theo điểm 2, trong đó các tín hiệu này được xác định bởi việc có tỷ lệ tín hiệu trên nhiễu ít nhất bằng 20.
4. Mạng lưới theo điểm 1, trong đó tín hiệu thứ ba này có độ rộng của tín hiệu ở nửa độ cao nằm trong khoảng từ 300 cm^{-1} đến 800 cm^{-1} .
5. Mạng lưới theo điểm 1, trong đó tín hiệu thứ ba này có độ rộng của tín hiệu ở nửa độ cao lên tới 1000 cm^{-1} .
6. Chế phẩm composit có chứa mạng lưới các ống nano cacbon theo điểm 1 và polyme.
7. Chế phẩm composit theo điểm 6, trong đó chế phẩm composit này có chứa mạng lưới này với lượng nằm trong khoảng từ 0,1 % đến 10 % trên tổng khối lượng polyme có trong chế phẩm composit này.
8. Chế phẩm composit theo điểm 6, trong đó polyme này là polyme epoxy hoặc polyme silic.

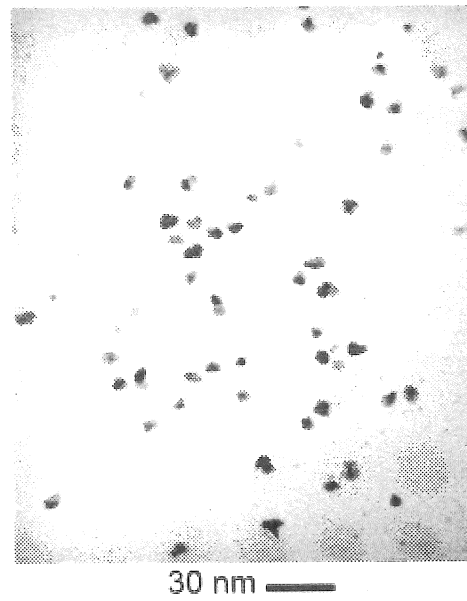
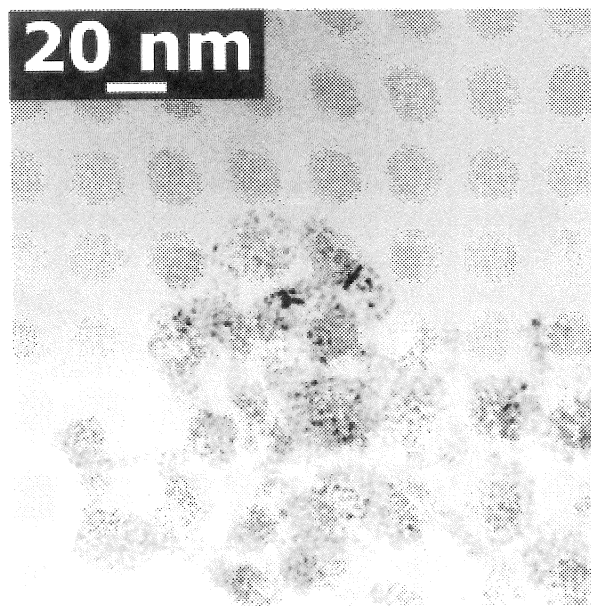
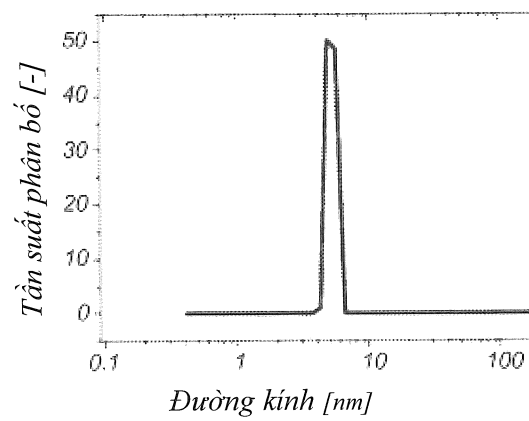
Fig. 1a**Fig. 1b****Fig. 2**

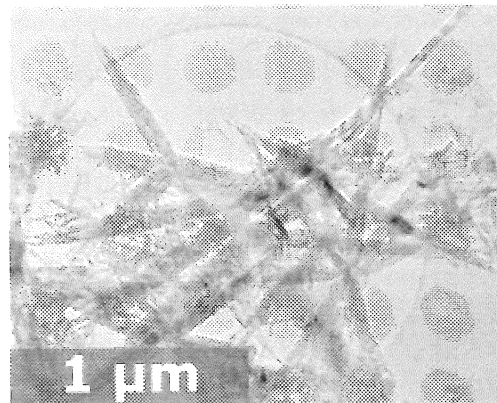
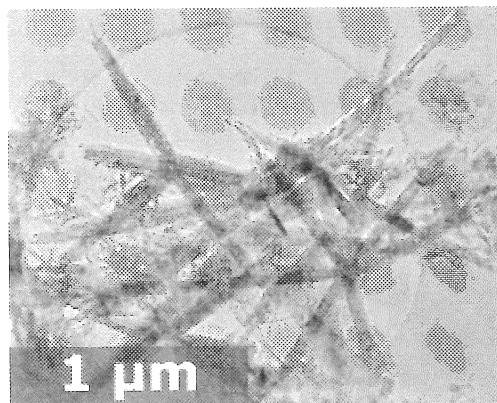
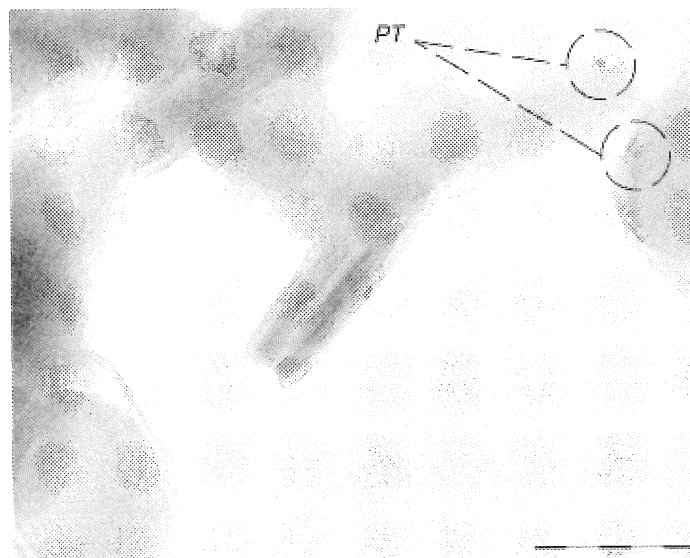
Fig. 3a**Fig. 3b****Fig. 4**

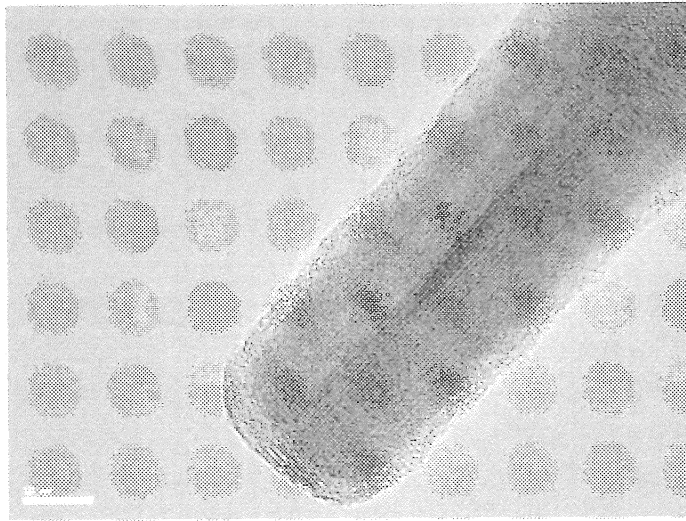
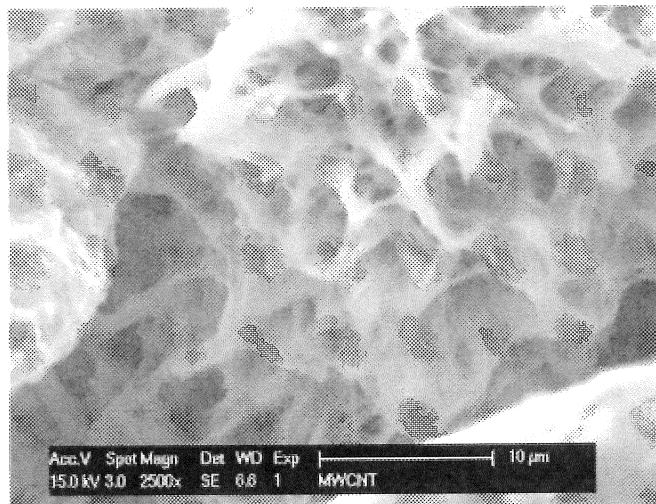
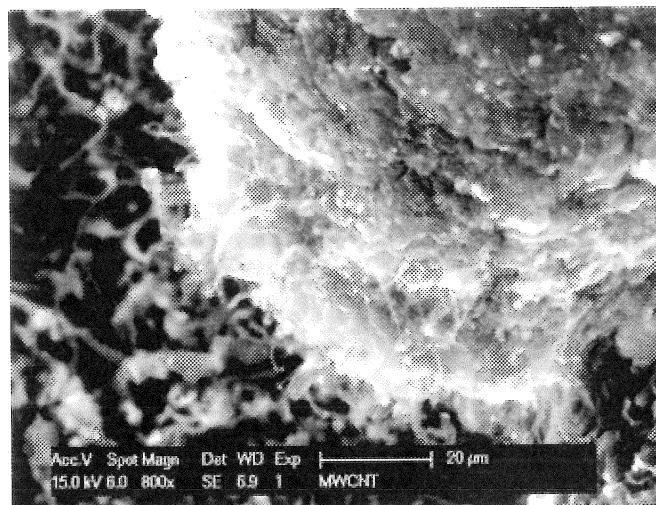
Fig. 5**Fig. 6a****Fig. 6b**

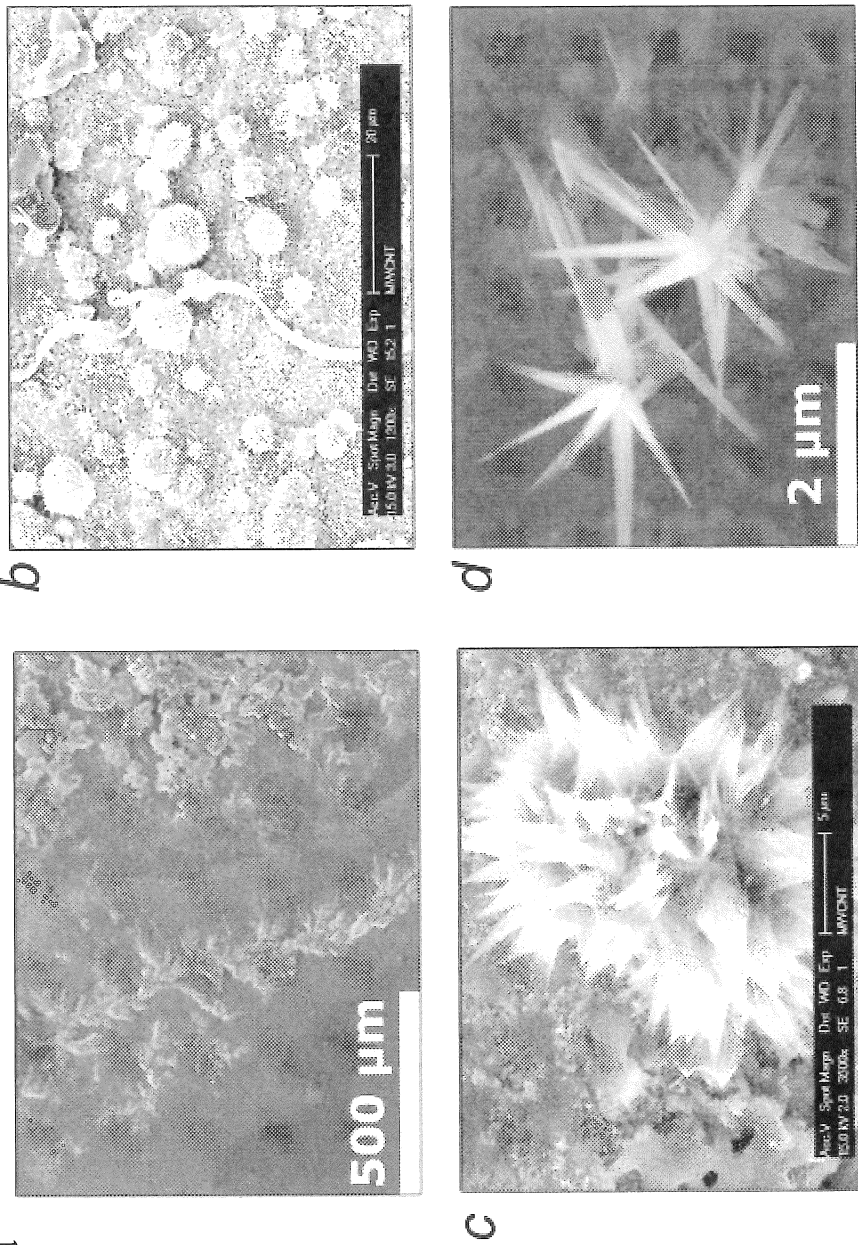
Fig. 7a

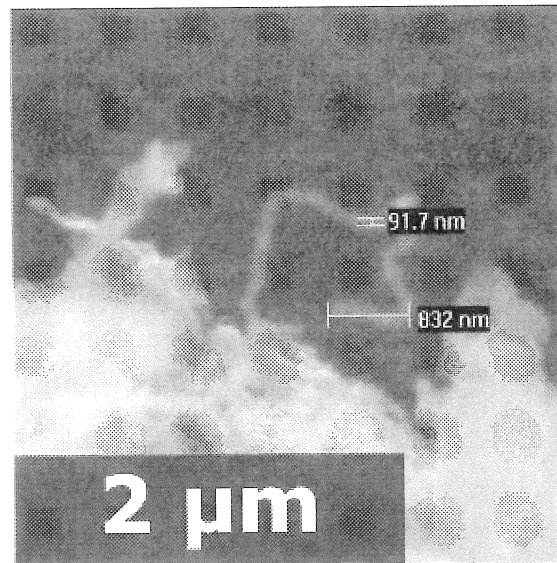
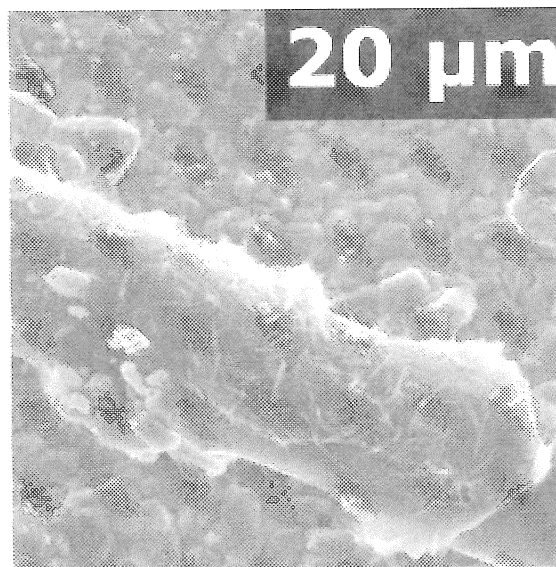
Fig. 8a**Fig. 8b**

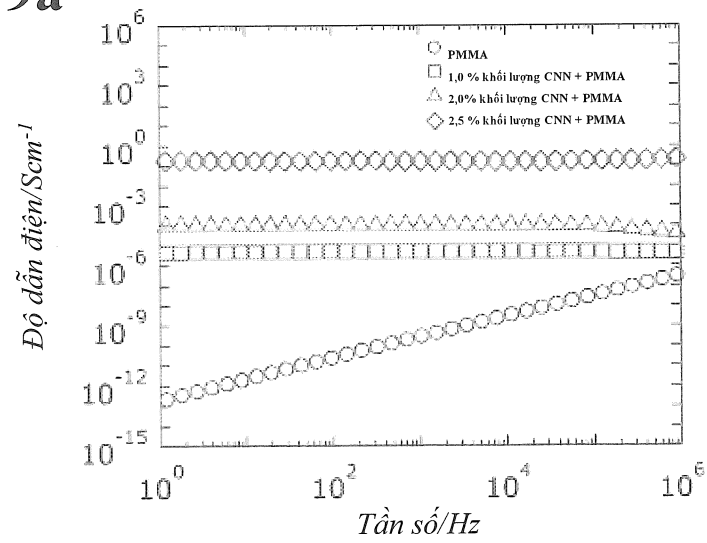
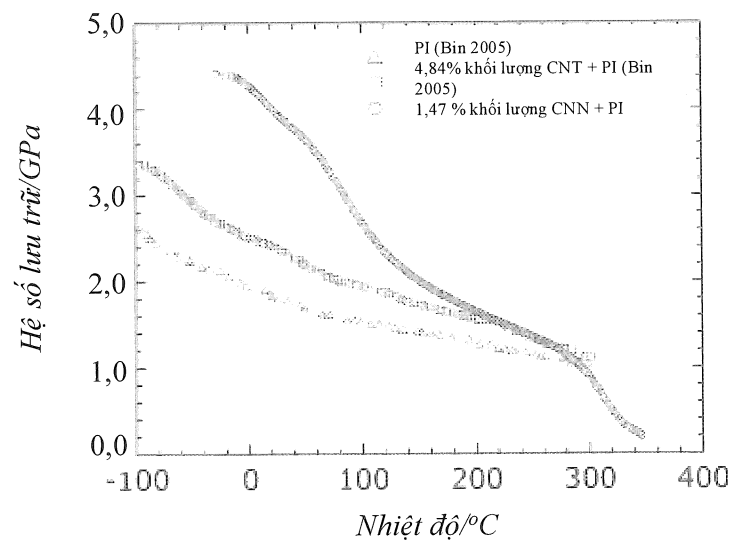
Fig. 9a**Fig. 9b**

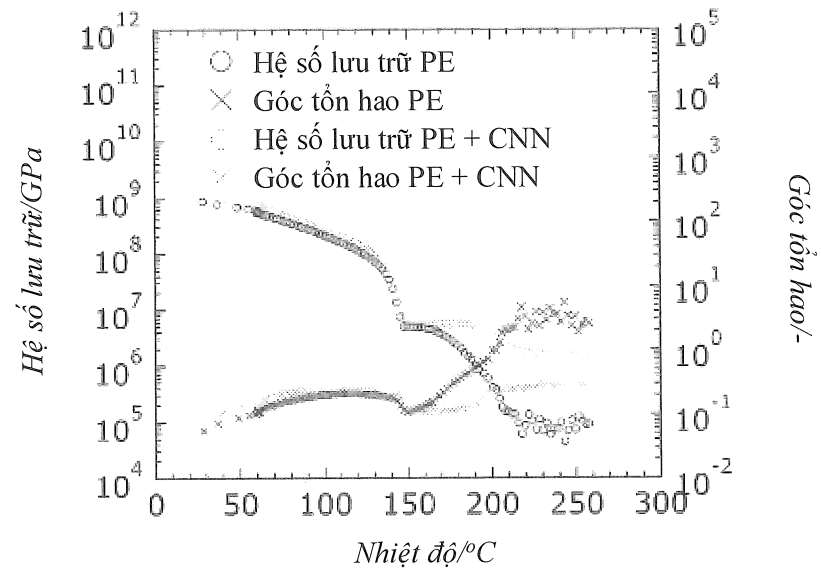
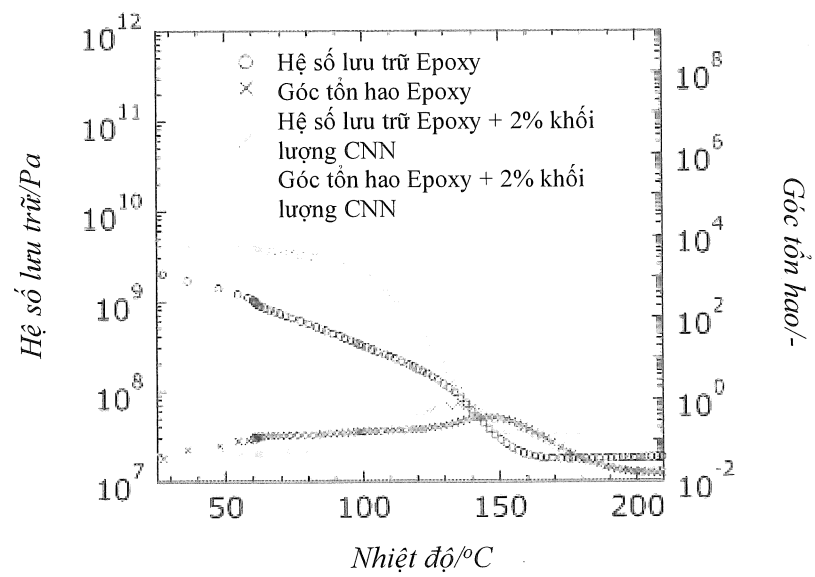
Fig. 9c**Fig. 9d**

Fig. 10a

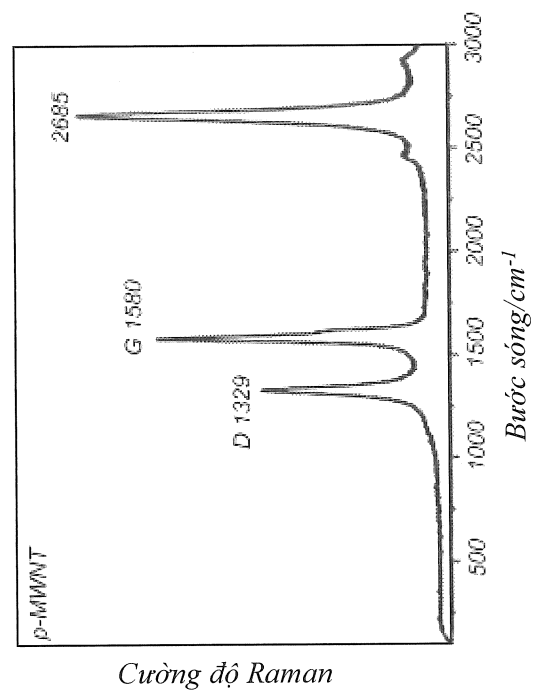


Fig. 10b

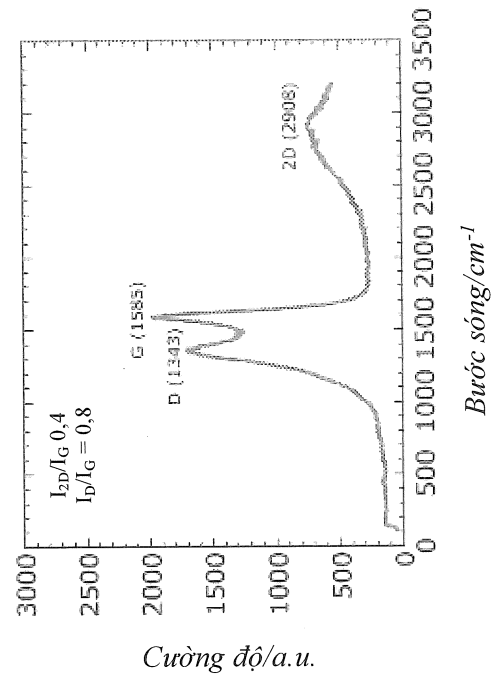


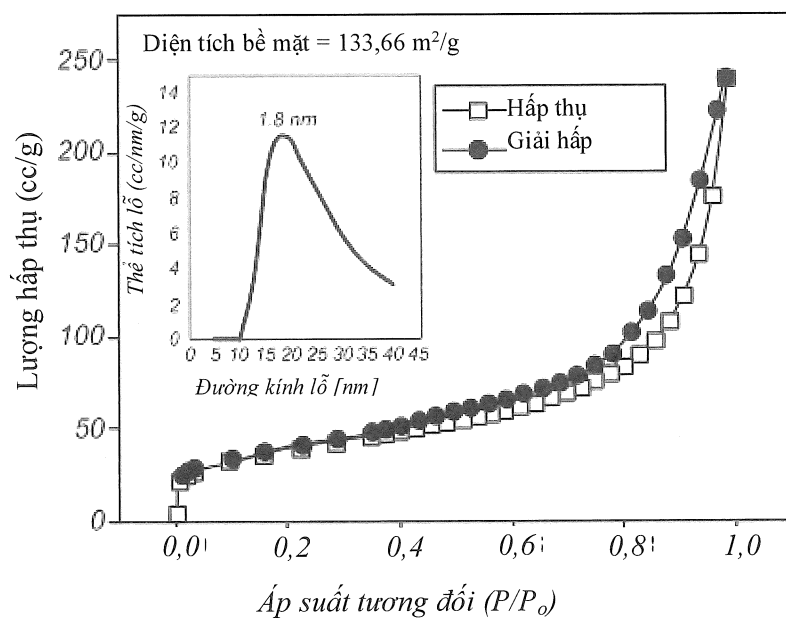
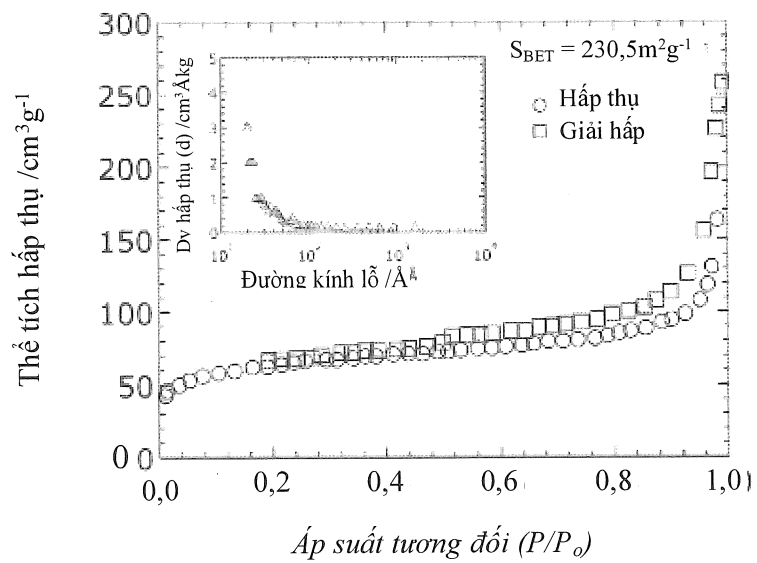
Fig. 11a**Fig. 11b**

Fig. 12